

PUB. NO.: 03-240712 [JP 3240712 A]  
 PUBLISHED: October 28, 1991 (19911028)  
 INVENTOR(s): IKEMURA KUNIO  
 KOURO YOSHIKI  
 APPLICANT(s): SHIYOFUU KK [367847] (A Japanese Company or Corporation), JP  
 (Japan)  
 APPL. NO.: 02-034777 [JP 9034777]  
 FILED: February 15, 1990 (19900215)  
 INTL CLASS: [5] A61K-006/00; A61K-006/08; C09J-005/02  
 JAPIO CLASS: 28.2 (SANITATION -- Medical); 14.7 (ORGANIC CHEMISTRY --  
 Coating Material Adhesives)  
 JOURNAL: Section: C, Section No. 903, Vol. 16, No. 25, Pg. 149,  
 January 22, 1992 (19920122)

# ABSTRACT

PURPOSE: To provide the subject composition capable of imparting strong adhesivity and durability between a vital hard tissue, especially natural tooth base material, and a dental adhesive repairing material by compounding water, a hydroxyl group-having polymerizable compound, an acid group-having polymerizable compound and a curing agent.

CONSTITUTION: A primer composition comprises (A) water, (B) a hydroxyl group-having polymerizable compound, (C) an acid group-having polymerizable compound and (D) a curing agent in an A:B:C:D ratio of 0.5-90wt.%, 6-90wt.%, 0.1-90wt.%, 0.01-30wt.% as essential components and, if necessary, further contains an organic solvent and/or a stabilizer to provide a primer composition which is suitable as a primer when the base material of a vital hard tissue, especially the enamel or dentin of natural teeth, or a glass ionomer cement is adhered to a dental adhesive repairing material such as a resin cement, imparts strong adhesivity and durability between both the materials and is, if desired, divided into two or more components.

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-240712

⑤ Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)10月28日

A 61 K 6/00  
6/08  
C 09 J 5/02

JGP

A 7019-4C  
7019-4C  
6770-4J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全13頁)

⑭ 発明の名称 プライマー組成物

⑮ 特 願 平2-34777

⑯ 出 願 平2(1990)2月15日

⑰ 発 明 者 池 村 邦 夫 京都府京都市東山区福稲上高松町11番地 株式会社松風内  
 ⑰ 発 明 者 紅 露 良 明 京都府京都市東山区福稲上高松町11番地 株式会社松風内  
 ⑱ 出 願 人 株 式 会 社 松 風 京都府京都市東山区福稲上高松町11番地  
 ⑲ 代 理 人 弁 理 士 青 山 葆 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

プライマー組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. (i)水0.5~90重量%、(ii)水酸基を有する重合性化合物5~90重量%、(iii)酸基を有する重合性化合物0.1~90重量%、および(iv)硬化剤0.01~30重量%含有するプライマー組成物。

2. 成分(i)~(iv)を任意の2成分系以上に分割して成る請求項1記載のプライマー組成物。

3. 有機溶剤および/または棚寿命用安定剤をさらに含有する請求項1または2記載のプライマー組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

この発明はプライマー組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は生体硬組織の特に天然歯牙のエナメル質や象牙質またはグラスアイオノマーセメント等の基体にレジンセメント、ボンディング

材、コンポジットレジンまたはPMMAレジン等歯科接着修復材を接着する場合、両者間に強固な接着性およびその耐久性を付与するのに好適なプライマー組成物に関する。

## 従来の技術

歯科用修復レジン是一般に歯質との接着性が不十分なために、修復物が脱落したり、修復物辺縁部でのバクテリア等の侵入漏洩に起因する二次カリエス、歯髄刺激、辺縁破折および辺縁着色等が発生し、歯科臨床問題となっている。

このような臨床上的問題点を解決するために、以下に詳述するように、修復物と歯質との接着性を向上させる方法が従来から提案されている。

エナメル質に対する接着は、いわゆる酸エッチング法の提案[ジャーナル・オブ・デンタル・リサーチ(Journal of Dental Research)、第34巻(6)、第849頁~第853頁(1955)参照]により臨床的に評価されつつある。この方法による接着は歯質と結合樹脂との化学的結合によるものではなく、主としてエナメル質小柱の脱

灰によって形成された微細構造内に侵入したレジ  
ンが硬化して係留されることによる機械的嵌合に  
基づいている。しかしながら、酸エッチング処理  
なしでのエナメル質表面にはこのような微細構造  
もなく、この場合の接着性は未だ不十分のままで  
ある。

最近、象牙質接着について強い関心が持たれ、  
多くの提案が為されるようになり、それなりの進  
歩が見られる。しかしながら、これらは無機酸、  
有機酸、有機酸とある種の金属塩化物、EDTA  
又はその塩などにより象牙質を予め処理、場合  
によっては改質強化する方法であり、エナメル質の  
場合はともかくとして、象牙質に対しては、臨床  
上問題が指摘されている。特にリン酸による象牙  
質のエッチング処理は日本をはじめ欧米で論議さ  
れ、米国歯科医師会等は象牙質のリン酸処理に反  
対の勧告をしている。それでも、リン酸よりエッ  
チング作用が少ないとされるクエン酸やシュウ酸  
等は象牙質酸処理材として検討されている(AI  
DR/AADR Abstracts No. 915, 27

通常のボンディング材+コンポジットレジンによ  
り、100 kgf/cm<sup>2</sup>以上に達したことが記載され  
ている。しかしながら、実際にはEDTA・Na  
処理なしでは、約30.9 kgf/cm<sup>2</sup>を示し、未だ  
低いままであることが判明している。

さらに、第7回日本接着歯学会講演集第121  
頁~122頁および第123頁~124頁(19  
89)、又は第1回国際歯科材料学会(=インター  
ナショナル・コンGRESS・オン・デンタル・マテ  
リアルズ: International Congress on Den  
tal Materials)第236頁~第237頁(19  
89)およびデンタル・エンジニアリング(Denta  
l Engineering)第31頁~第38頁(1987)  
には象牙質を酸処理後、いわゆる上記グルーマ型  
の処理液としてA液[70% 2-HEMA+6%  
0-メタクリロキシチロシンアミド(MTYA)]  
とB液(2%グルタルアルデヒド水溶液)の混合液  
によってプライマー処理し、MMA/TBB-O  
レジンにより冷水(4℃)と熱水(55℃)による2  
000回サーマルサイクル後も高い接着力を有し

6頁、1985又は米国特許第4,521,550  
号および同第4,538,990号各明細書参照)。  
またEDTAによる処理法(米国特許第4,553,  
941号および同第4,593,054号各明細書  
参照)も提案されている。しかしながら、歯科界  
または歯科医の根強い願望は象牙質に対する酸処  
理なしの強固な接着力およびその耐久性にある。

一方、象牙質接着力に関しては、最近著しい進  
歩が見られる。ジャーナル・オブ・デンタル・リ  
サーチ(Journal of Dental Research)第6  
3巻(8)第1087頁~1089頁(1984)、  
スカンジナビア・ジャーナル・オブ・デンタル・  
リサーチ(Scand. J. Dent. Res.)第93巻、  
第463頁~第466頁(1985)およびインター  
ナショナル・デンタル・ジャーナル(Internat  
ional Dental Journal)第35巻、第160  
頁~第165頁(1985)には象牙質をEDTA・  
Na塩溶液で予備処理後、グルタルアルデヒド、  
水、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの混合  
溶液[グルーマ(Gluma)という]でさらに処理し、

ていることが記載されている。例えば、40%リ  
ン酸処理後、上記A液とB液の混合プライマー処  
理で164 kgf/cm<sup>2</sup>を示すことが記載されている。  
ところが、酸処理なしの象牙質接着力は0サイク  
ルでも48 kgf/cm<sup>2</sup>を示し、本質的な接着力とい  
う意味では不十分であるばかりか、酸処理無し象  
牙質に対する接着耐久性はとうてい得られていな  
い。即ち、この方法は、接着力の点で進歩はある  
が、厳密には酸処理なし象牙質への接着力は低い  
ものであり、その意味で象牙質に対する本質的な  
接着力には未だ到達していないのは上記技術の提  
案者自身、開示報文中で認めている。

さらにまた、比較的最近になって、酸処理等の  
前処理を必要としないプライマー組成物、即ち、  
水、水溶性フィルム形成剤および酸の塩を含有す  
る硬質組織用プライマー組成物が提案されている  
(特開平1-113057号公報参照)。

しかしながら、該プライマー組成物を歯の象牙  
質とコンポジットレジンとの接着に利用した場合、  
酸の塩の種類や配合量等によって接着力が大きく

左右され、場合によっては該プライマー組成物を使用しないときよりも接着力が劣るだけでなく、接着耐久性が得られていない、等の懸点がある。

#### 発明が解決しようとする課題

この発明は、従来の上記諸問題を解決し、生体硬組織の特に天然歯牙のエナメル質や象牙質またはガラスイオノマーセメント等の基体にレジンセメント等の歯科接着修復材を接着する場合、酸処理等の処理をおこなうことなく、両者間に強固な接着性とその耐久性を付与し得るプライマー組成物を提供するためになされたものである。

#### 課題を解決するための手段

本発明者らは接着性およびその耐久性を付与するプライマーに関して鋭意研究を重ねた結果、次の成分、(i)水0.5～90重量%、(ii)水酸基を有する重合性化合物5～90重量%、(iii)酸基を有する重合性化合物0.1～90重量%、および(iv)硬化剤0.01～30重量%含有するプライマー組成物が、従来技術の問題を解決し、生体硬組織の特にエナメル質や象牙質またはガラスア

オリゴマーまたはポリマーであるが、モノマーが特に好ましい。

この種の化合物としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート[この略記法は2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタアクリレートを意味し、以下、これに準じた表記法を採用する]、2-または3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、ジアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート類例えば、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、さらに1,2-または1,3-および2,3-ジヒ

イオノマーセメント等の基体に、レジンセメント、ボンディング材、コンポジットレジン、PMMAレジン等の歯科接着修復材を接着する場合、酸処理等の処理を行なうことなく、両者間に強固な接着性とその耐久性を付与しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

本発明において使用する水は貯蔵安定性および医療用成分として臨床上受容され、当該組成物の成分並びに接着効果に有害な不純物を本質的に含まないものが好ましい。蒸留水(又は精製水)またはイオン交換水(又は脱イオン水)が好適である。水の配合量は通常0.5～90重量%、好ましくは5～80重量%、さらに好ましくは、10～50重量%であり、0.5重量%以下では接着性が低下する。また、90重量%以上になると接着性が低下する。

本発明において使用する水酸基を有する重合性化合物は、水酸基と共に重合可能な不飽和基、例えばアクリロイル基、メタアクリロイル基、ビニル基またはアリル基等を有する重合性のモノマー、ドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル-1,3-ジ(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル-1,2-ジ(メタ)アクリレート、N-(メタ)アクリロイル-1,2-ジヒドロキシプロピルアミン、N-(メタ)アクリロイル-1,3-ジヒドロキシプロピルアミン、フェノール類とグリシジル(メタ)アクリレートの付加生成物例えば、1-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1-ナフトキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジル(メタ)アクリレート等が例示されるが、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートおよび2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートが特に好適である。

なお、これらの水酸基を有する化合物は所望により2種以上適宜併用してもよい。

上記の水酸基を有する化合物の配合量は通常5～90重量%、好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは20～60重量%であり、5重量%以下および90重量%以上では接着性が低下

する。

本発明において使用する酸基を有する重合性化合物は酸基、例えばカルボキシル基、リン酸基、酸無水物残基、酸アミド基等と共に重合可能な不飽和基、例えばアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基またはアリル基等を有する重合性のモノマー、オリゴマーまたはポリマーであるが、モノマーが特に好ましい。

カルボキシル基を有する重合性モノマーとしてはモノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸およびテトラカルボン酸またはこれらの誘導体、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、1,4-ジ(メタ)アクリロキシエチルピロメリット酸、6-(メタ)アクリロキシエチルナフタレン1,2,6-トリカルボン酸、N,O-ジ(メタ)アクリロキシチロシン、O-(メタ)アクリロキシチロシン、N-メタアクリロキシチロシン、N-(メタ)アクリロキシフェニルアラニン、N-(メタ)アクリロイル-p-アミノ安息香酸、N-(メタ)アクリロイル-o-アミノ安息香酸、N-(メタ)アクリロイル

タクリロイルオキシプロピル)アミノ}フタル酸、4-[N-メチル-N-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル)アミノ}フタル酸、マレイン酸等が例示されるが、特に4-アクリロキシエチルトリメリット酸および4-メタクリロキシエチルトリメリット酸が好ましい。

なお、酸基、特にカルボキシル基を含む重合性モノマーとしては上記例示のように、1分子中に水酸基とカルボキシル基を含むラジカル重合性モノマーも含まれる。

リン酸基を含む重合性モノマーとしてはホスホリック酸およびホスホニック酸基を含む重合性モノマーが好適であり、例えばビス(2-(メタ)アクリロキシエチル)ホスホリック酸、(2-(メタ)アクリロキシエチルフェニル)ホスホリック酸、ビニルホスホニック酸、パラ-ビニルベンジルホスホニック酸等が挙げられる。その他チオリン酸基を含む重合性モノマー類も挙げられる。

酸無水物残基を含む重合性モノマーとしては、次のものが例示される：4-(メタ)アクリロキシ

-5-アミノサリチル酸、N-(メタ)アクリロイル-4-アミノサリチル酸、4-(メタ)アクリロキシエチルトリメリット酸、4-(メタ)アクリロキシブチルトリメリット酸、4-(メタ)アクリロキシヘキシルトリメリット酸、4-(メタ)アクリロキシデシルトリメリット酸、4-アクリロキシブチルトリメリット酸、2-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、3-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、4-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと無水マレイン酸の付加生成物、P-ビニル安息香酸、o-メタクリロキシチロシンアミド、N-フェニルグリシン-グリシジル(メタ)アクリレート、N-(P-メチルフェニル)グリシン-グリシジル(メタ)アクリレート、11-メタクリロキシ-1,1-ウンデカンジカルボン酸、4-[(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル)アミノ]フタル酸、5-[(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル)アミノ]イソフタル酸、3-[N-メチル-N-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル)アミノ]フタル酸、エチルトリメリット酸無水物、6-(メタ)アクリロキシエチルナフタレン1,2,6-トリカルボン酸無水物、6-(メタ)アクリロキシエチルナフタレン2,3,6-トリカルボン酸無水物、4-(メタ)アクリロキシエチルカルボニルプロピオノイル1,8-ナフタル酸無水物、4-(メタ)アクリロキシエチルナフタレン1,8-トリカルボン酸無水物等。

上記の酸基を有する重合性化合物は所望により2種以上適宜併用してもよい。

酸基を有する重合性化合物の配合量は通常0.1~90重量%、好ましくは0.5~60重量%であり、0.1重量%以下では接着性が低下し、また、90重量%以上になると、溶解性に難点が生じたり、接着性が低下する。

本発明において使用する硬化剤としては、重合の開始剤と促進剤又は光重合開始剤と光重合促進剤として従来から使用されている硬化剤が好適である。

重合開始剤としては有機過酸化物、重合促進剤

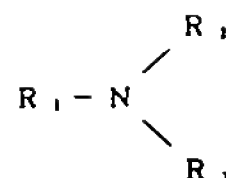
としてはアミン類、その他の硬化剤としてはバロピツール酸誘導体が挙げられる。

また、トリアルキルホウ素またはその酸化物も挙げられる。

光重合開始剤としては紫外線重合又は可視光線重合開始剤が挙げられ、光重合促進剤としては有機窒素化合物、特にアミン類が挙げられる。

有機過酸化物としては次の化合物が例示される：ベンゾイルパーオキシド、4,4'-ジクロロベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジラウリルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、n-ブチルパーオキシマレイックイシッド、スクシニクアシッドパーオキシド等が例示されるが、特に好適なものはn-ブチルパーオキシマレイックイシッド、スクシニクアシッドパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、4,4'-ジクロロベンゾイルパーオキシドである。

アミン類としては次の一般式：



[式中、 $R_1 \sim R_2$ は相互に独立して水素原子、置換基(例えば水酸基、(メタ)アクリロイル基等)を有していてもよい炭素原子数1~10のアルキル基もしくは炭素原子数6~12のシクロアルキル基または置換基(例えばハロゲン、炭素原子数1~10のアルキル基、水酸基、(メタ)アクリロイル基等)を有していてもよいフェニル基を示す。但し、 $R_1 \sim R_2$ は同時には水素原子を示さない。]で表わされる化合物が挙げられる。

その他、環状アミンまたは2価以上のアミン類例えばジアミン類も挙げられる。

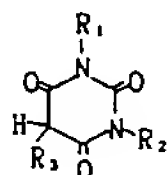
この種のアミン類としては、n-ブチルアミン、プロピルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジペンチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ト

リペンチルアミン、トリヘキシルアミン、フェニルエチルアミン、エチレンアミン、テトラメチレンアミン、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、モノエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、トルイジン、アニシジン、N,N-ジメチル-m-アニシジン、N,N-ジメチル-p-アニシジン、N,N-ジメチル-m-アミノフェノール、N,N-ジエチル-m-アミノフェノール、N,N-ジエチル-p-アニシジン、p-プロボキシ-N,N-ジメチルアニリン、p-ヘキシロキシ-N,N-ジメチルアニリン、p-ブトキシ-N,N-ジメチルアニリン、クロルアニリン、ブロムアニリン、ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、p-アミノフェニルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノフェニルメタクリレート、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)フェニルメタクリレー

ト、p-(β-ヒドロキシ-γ-メタクリロキシプロボキシ)フェニルアミン、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)フェニル-グリシジル(メタ)アクリレート、N-メチルモルホリン、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-メチル-4-メチルイミダゾール、エチレンジアミン、メチレンジアニン、フェニレンジアミン、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)ジエチレントリアミン、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)ジエチレントリアミン、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)トリエチレンテトラミン、3-アミノ-1,2-プロパンジオール、D,L-1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-4-フェニルフェノール、2-アミノ-2-フェニルエタノール、L-2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アニリノ-エタノール、N,N-ジヒドロキシエチルアニリン、o-またはp-アミノフェニルアルコール、5-アミノ-1-ペンタノール、5-アミノ-2-メチルフェノール、2-アミノ-5-メチルフェ

ノール、アミノ安息香酸エステル類例えば、P-アミノ安息香酸メチル、P-アミノ安息香酸エチル、P-アミノ安息香酸ブチル、P-アミノ安息香酸プロピル、P-アミノ安息香酸イソプロピル、P-N,N(ジメチル)安息香酸エチル、P-N,N(ジメチル)安息香酸イソプロピル等が例示されるが、特に好適なものは、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-P-トリイジン、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、P-アミノフェニルメタクリレート、P-(β-ヒドロキシ-γ-メタクリロキシプロポキシ)フェニルアミン、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、P-N,N(ジメチル)安息香酸イソプロピル、P-アミノ安息香酸エチル等である。

バルビツール酸誘導体としては次式：



(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は同一もしくは異なっているとしてもよく、各々ハロゲン原子、アルキル基、アル

-ジメチル-5-フェニルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸、1-シクロヘキシル-5-エチルバルビツール酸、これらの塩(特にアルカリ金属塩またはアルカリ土金属塩)等。

その他のバルビツール酸誘導体としては5-アミノバルビツール酸、2-クロルバルビツール酸およびこれらの塩(1)にアルカリ金属塩またはアルカリ土金属塩)等が例示される。

特に好適なバルビツール酸誘導体は5-ブチルバルビツール酸、1,3,5-トリメチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-イソブチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸および1-シクロヘキシル-5-エチルバルビツール酸である。

トリアルキルホウ素またはその酸化物としてはトリー-n-ブチルホウ素、トリー-n-アミルホウ素、トリーイソアミルホウ素、トリー-sec-アミルホウ素、トリエチルホウ素、トリプロピルホウ素、トリーイソプロピルホウ素またはこれらの一部酸化

コキシ基、アリール基またはシクロヘキシル基等の置換基を有していてもよい脂肪族、芳香族、脂環式もしくは複素環式残基または水素原子を示す)で表わされるものが挙げられる。

このようなバルビツール酸誘導体としては次の化合物が例示される：バルビツール酸、1,3-ジメチルバルビツール酸、1-メチルバルビツール酸、1,3-ジフェニルバルビツール酸、5-ブチルバルビツール酸、1,5-ジメチルバルビツール酸、5-エチルバルビツール酸、5-イソプロピルバルビツール酸、5-シクロヘキシルバルビツール酸、1,3,5-トリメチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-エチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-n-ブチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-sec-ブチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-イソブチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-tert-ブチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-シクロペンチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-シクロヘキシルバルビツール酸、1,3

物が例示される。

光重合開始剤としてはベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン、ベンゾフェノン、2-クロルチオキサントン、9,10-アントラキノン、カンファーキノン、ベンジル、4,4'-ジシクロベンジル、ジアセチル等の紫外線増感剤または可視光線増感剤が例示される。

光重合促進剤としてはN,N-ジメチル-p-トリイジン、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トリイジン、トリエチルアミン、トリヘキシルアミン、2-ジメチルアミノエタノール、N-メチルエタノールアミン、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノメタアクリレート等が例示される。

上記の硬化剤は所望により2種以上適宜配合してもよい。

硬化剤の配合量は通常0.01~30重量%、好ましくは0.05~10重量%、さらに好ましくは0.1~5重量%であり、0.01重量%以下

の場合には、接着性が低下し、また、30重量%以上になると接着性が低下する。

本発明によるプライマー組成物には所望により上記成分以外に、有機溶剤、例えばエチルアルコール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール類またはアセトン等のケトン類、グルタルアルデヒド、ホルムアルデヒド等のアルデヒド類およびテトラヒドロフラン等を適宜配合して該組成物の粘度または配合成分の溶解度を調整してもよい。これらの有機溶剤は本発明組成物中0～90重量%で配合する。また、保存安定剤としてハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ヒドロキシメトキシベンゾフェノンまたはブチル化ヒドロキシトルエン等を適宜配合してもよい。

本発明における組成物はその構成成分を必要に応じて2以上に分割して使用することができる。例えば、硬化剤成分を開始剤と促進剤等で構成する場合、混合して使用するよう2以上に分割してもよい。また、硬化剤成分が一種の場合でも必

要に応じて2以上に分割して使用できる。混合使用の方法として、歯科医が使用に際して小皿等の別容器中で混合使用する場合、あるいは患者の歯の接着窩洞内で混合使用する場合等、その方法は適宜選択できる。この分割方法による態様はその組合わせの中から適宜選択できる。すなわち、(i)水、(ii)水酸基を有する重合性化合物、(iii)酸基を有する重合性化合物および(iv)硬化剤において、例えばA液として(i)と(ii)、(B)液として(iii)と(iv)またはA液として(i)と(ii)、B液として(ii)と(iii)と(iv)またはA液として(i)と(ii)と(iv)、B液として(ii)と(iii)またはA液として(i)、B液として(ii)と(iii)と(iv)またはA液として(i)と(iii)、B液として(ii)と(iv)またはA液として(i)と(ii)と(iii)、B液として(iv)またはA液として(i)と(ii)と(iv)、B液として(ii)と(iii)と(iv)(ただし(iv)は一方がアミン類で他方が硬化剤の場合もありうる)等例示できる。

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例1～5および比較例1～6

プライマーとしてイオン交換水、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2-HEMA)、4-アクリロキシエチルトリメリット酸(4-AET)、4-アクリロキシエチルトリメリット酸無水物(4-AETA)、ビス(2-メタアクリロキシエチル)ホスホリック酸(BMEPA)、N,N-ジ(ヒドロキシエチル)バラートルイジン(N,N-DEPT)、4,4'-ジクロルベンゾイルパーオキシド(p-Cl-BPO)およびグルタルアルデヒドにより表1に示す配合にて調製した。

一方、レジンセメントの粉剤として、シラン処理シリカ(75重量部)、シラン処理硫酸バリウム(25重量部)、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)バラートルイジン(0.1重量部)および1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸(1.0重量部)により混合調製した。液剤として、1,1,3-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートの1:2(モル)反応生成物(60重量部)、トリエチレングリ

コールジメタクリレート(28重量部)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(7重量部)、4-アクリロキシエチルトリメリット酸(5重量部)、ベンゾイルパーオキシド(0.3重量部)およびブチル化ヒドロキシトルエン(0.05重量部)により調製し、粉/液=3.5/1.0の比で混合して用いた。

なお、フィラーのシラン処理は、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用い、シリカもしくは硫酸バリウムに対し通常の酢酸法にて行った。即ち、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを0.1%酢酸水溶液に濃度2.0重量%になるように溶解した溶液100重量部に対しフィラー100重量部を加えて混合したスラリーを風乾後、80℃にて2時間、さらに120℃にて30分間熱処理することにより表面処理を行った。

接着強度は牛歯象牙質とレジンセメントの剪断接着試験により求めた。その方法として、先ず新鮮抜去牛前歯を蒸留水中冷凍保存し、使用の際解



硬して用いた。牛歯をエポキシ包埋し、耐水研磨紙で象牙質面を平滑に研磨した。牛歯象牙質を600番研磨後表1の各プライマーで1分間処理し、乾燥後上記レジンセメント練和泥を内径4mm、高さ2mmの分割可能なプラスチックモールドを用いて、象牙質面にレジンセメントを硬化接着させた。セメント硬化後、30分後に接着試験体は37℃蒸留水中24時間浸漬後、島津オートグラフAG-5000Bにてクロスヘッドスピード1mm/minにより圧縮剪断接着力を測定した。なお、上記試験及び後述する試験は全て23±2℃の室温で実施した。

(以下、余白)

表1から明らかなように、本発明の構成成分であるイオン交換水、2-HEMA、4-AETおよびN,N-DEPTから成るプライマーを用いた実施例1の場合、酸エッチング処理無しの牛歯象牙質(以下、酸処理無し象牙質と略す。)と試作レジンセメントとの圧縮剪断接着力は127.6kgf/cm<sup>2</sup>を示したのに対し、本発明の範囲外の組成による比較例1～7では著しく低い値を示した。まず、比較例7のプライマーなしの場合、33.5kgf/cm<sup>2</sup>を示したのに対し本発明プライマー処理の場合、約4倍の接着力が得られている。また、イオン交換水、2-HEMAおよびグルタルアルデヒドから成る従来技術の比較例6では酸処理無し象牙質に対し、30.9kgf/cm<sup>2</sup>を示し、本発明組成の実施例1に比べて有意に低いことが判明し、比較例7との比較においても何らプライマー効果が示されていない。さらに、本発明の構成成分のうち、いずれの成分が欠けても接着力が著しく低下していることが比較例1～5の結果(13.4～34.7kgf/cm<sup>2</sup>)から明らかである。以上の

成分及び接着力	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
イオン交換水	40	60	7	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-
2-HEMA	60	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-AET	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-AETA	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BMEPA	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N,N-DEPT	-	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-
P-Cd-BPO	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-
グルタルアルデヒド	-	-	-	-	-	0.15	-	-	-	-	-	-
BHT	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-
接着力(kgf/cm <sup>2</sup> )	127.6	70.9	83.2	90.8	78.4	13.4	34.4	25.7	34.7	22.1	30.9	33.5

(成分単位:重量部)

結果から、本発明を基本的に構成するイオン交換水、2-HEMA、4-AETおよびN,N-DEPTの相互作用により酸処理無し象牙質に対して優れた接着力が得られることが明らかとなった。

また、酸基を含む重合性モノマーとして酸基がカルボキシル基の場合の4-AETに換えて、酸無水物残基である4-AETAの場合(実施例2)、リン酸基であるBMEPAの場合(実施例3)、あるいは硬化剤に過酸化物を用いた場合(実施例4)、さらに本発明構成成分配合量を変えた場合(実施例5)は70.9～90.8kgf/cm<sup>2</sup>を示し、いずれも比較例1～7に比べて有意に高いことが明らかとなった。

さらに、実施例1および2の組成物をプライマーとして用い、酸エッチング処理なし牛歯エナメル質と試作レジンセメントの剪断接着力を37℃水中1日で求めた。その結果、実施例1の組成物を用いた場合、187.7kgf/cm<sup>2</sup>を示した。本発明プライマー処理に換えて牛歯エナメル質をリン酸エッチング処理をした場合では208.0kgf

/cm<sup>2</sup>を示し、本発明プライマーによりリン酸エッチング処理と同等な接着力が得られることが明らかとなった。なお、プライマー処理又は酸処理なしエナメル質接着力は5.6 kgf/cm<sup>2</sup>を示した。以上の結果より本発明の組成物が酸エッチング処理無しのエナメル質に対しても接着性を促進する有効なプライマーであることが判明した。

#### 実施例6～7および比較例8～9

表2に示す配合にて接着性プライマーを調製し、酸処理無し象牙質と試作レジンセメント(実施例1～5又は比較例1～7に使用したものと同一のもの)との剪断接着力を求めた。

(以下、余白)

表2

成分及び接着力	実施例6	実施例7	比較例8	比較例9
イオン交換水(重量部)	40	40	40	40
2-HEMA(〃)	60	60	60	60
4-AET(〃)	7	—	—	7
MEPP <sup>1</sup> (〃)	—	7	—	—
N,N-DEPT(〃)	0.6	0.6	—	—
BBA <sup>2</sup>	0.4	—	—	—
NaCl	—	—	0.6	0.6
象牙質接着力(kgf/cm <sup>2</sup> )	95.2	112.7	42.3	65.7

(注)1. MEPP:メタクリロキシエチルフェ

ニールフォスフォリック酸

2. BBA: 5-ブチルバルビツール酸

表2から明らかなように、本発明の組成物であるプライマー使用の場合(実施例6および7)は、水と2-ヒドロキシエチルメタクリレート又はこれらに加えて4-アクリロキシエチルトリメリット酸に対し、鉍酸の塩を配合した従来技術である比較例8～9に比べ有意に高い象牙質接着力を示

した。

#### 実施例8

プライマーとして、蒸留水35重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート60重量部、4-メタクリロキシエチルトリメリット酸5重量部、dl-カンファーキノン0.6重量部、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート0.8重量部を混合調製した。

一方、化学重合兼光重合型レジンセメントの粉剤として、シラン処理珪石75重量部、シラン処理硫酸バリウム25重量部、4-アクリロキシエチルトリメリット酸5重量部、ベンゾイルパーオキシド0.3重量部により混合調製した。また、同液剤としてイソフォロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートの1:2(モル)反応生成物40重量部、ビスフェノールAジグリシジルメタクリレート10重量部、トリエチレングリコールジメタクリレート30重量部、エチレングリコールジメタクリレート10重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10重量部、dl

-カンファーキノン0.6重量部、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート0.5重量部、N,N-ジメチルバラートルイジン0.5重量部を混合調製し、粉/液比=3.2/1.0で混合して用いた。

なお、酸処理無し象牙質とレジンセメントとの剪断接着力を求めるにあたり、実施例1に準じて試験体を作製後、レジンセメント上面から松風デライトランプⅡ[(株)松風製]により可視光線を30秒間照射し、実施例1と同条件下で測定した。

その結果、酸処理無し象牙質-レジンセメント剪断接着力は110.2 kgf/cm<sup>2</sup>を示し、上記プライマーを併用しない場合10.7 kgf/cm<sup>2</sup>に比べて有意に高くなり、硬化剤として、光重合用硬化剤の配合も有効であることが明らかとなった。

#### 実施例9

2液系プライマーのA液として、イオン交換水80重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート20重量部、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-バラートルイジン0.8重量部により混合調製

した。B液として2-ヒドロキシエチルメタクリレート100重量部、4-メタクリロキシヘキシルトリメリット酸15重量部、ベンゾイルパーオキシド0.5重量部、ブチル化ヒドロキシトルエン0.08重量部により混合調製した。A液とB液を等量混合によりプライマーとして使用した。実施例1で使用したレジンセメントを用い、酸処理無しの象牙質、エナメル質およびガラスアイオノマーセメント(松風ベースセメント[(株)松風製])を硬化後1時間で使用)に対する剪断接着力を求めた。その結果を表3に示す。

表3

	酸処理無し象牙質	酸処理無しエナメル質	酸処理無しガラスアイオノマー
剪断接着力 <sup>1</sup>	83.3kgf/cm <sup>2</sup>	158.8kgf/cm <sup>2</sup>	140.7kgf/cm <sup>2</sup>

(注)1.接着力は37℃水中24時間後の結果を示す。

#### 実施例10

本発明の組成物をプライマーとして用い歯科用光重合性コンポジットレジン、松風ライトフィル-P[(株)松風製]と酸処理無しの象牙質又はグラ

ーライトランプⅡ[(株)松風製]にて30秒間可視光線照射をした。さらに、内径4mm、高さ2mmのプラスチックモールドを用い、松風ライトフィル-P[(株)松風製]を填入し、上面より同様に30秒間光照射した。同様に、酸処理無しガラスアイオノマーセメントに対し接着試験体を作製した。これらの試験体を37℃水中1日(0サイクル)後、耐久性評価としてサーマルサイクル試験を実施した。試験体を0、2000および5000サイクルにてサーマルサイクルに供し、剪断接着力を求めた。これらの結果を表4に示す。(ただし、1サイクル:4℃水中1分間→60℃水中1分間浸漬。)

表4 剪断接着力

被接着体	接着材	0サイクル	2000サイクル	5000サイクル
酸処理無し象牙質	コンポジットレジン	176.6 *D	163.8 *D	157.5 *D
酸処理無しガラスアイオノマー	コンポジットレジン	187.5 *G	194.4 *G	188.2 *G

(注) \*D:象牙質腐蝕破壊

\*G:ガラスアイオノマーの腐蝕破壊

スアイオノマーセメントとの接着力を評価した。先ず一液型光重合ボンディング組成物として、イソフォロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートの1:2(モル)反応生成物(-IPDI-2-HEMA)60重量部、トリエチレングリコールジメタクリレート30重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5重量部、エチレングリコールジメタクリレート5重量部、d2-カンファーキノン0.8重量部、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート1.0重量部、ブチル化ヒドロキシトルエン0.05重量部により混合調製した。

酸処理無し象牙質に、実施例10のA液をそのまま用い、さらにB液として2-ヒドロキシエチルメタクリレート100重量部、4-アクリロキシエチルトリメリット酸14部、ブチル化ヒドロキシトルエン0.01部を混合調製した。このA液とB液を等量混合し、この混合プライマーを塗布し60秒後乾燥した。その後、上記一液型光重合ボンディング組成物を小筆にて塗布し、松風デ

なお、A液とB液混合による本発明組成物を用いない場合、すなわち、一液型光重合ボンディング組成物と松風ライトフィル-Pによる酸処理無し象牙質接着性は全く無い(=0kgf/cm<sup>2</sup>)のに対し、A液とB液混合プライマー使用では表4の結果を示し、しかも測定の際、象牙質破壊やガラスアイオノマーセメント破壊が観察されたことから、本発明組成物がプライマーとしてこれら被着体に対し格段に高い接着効果とその耐久性が明らかとなった。

#### 実施例11~17

本発明の組成物をプライマーとして用い歯科用光重合性コンポジットレジン、松風ライトフィル-P[(株)松風製]と酸処理無しの象牙質との接着性を評価した。まず、一液型光重合ボンディング組成物として、1,3,5-トリメチルヘキサメチレンジメタクリレートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートの1:2(モル)反応物50重量部、トリエチレングリコールジメタクリレート35重量部、エチレングリコールジメタクリレート10

重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5重量部、*o*-カンファーキノン0.8重量部、*N,N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート1.0重量部、ブチル化ヒドロキシトルエン0.05重量部により混合調製した。

耐水研磨紙#600研磨した牛歯象牙質に対し、プライマーを塗布し60秒後エアーにて乾燥した。その後、上記一液型光重合ボンディング組成物を小筆にて塗布し、松風デライトランプⅡ[(株)松風製]にて30秒間可視光線を照射した。さらに内径4mm高さ2mmの樹脂モールドを用い松風ライトフィループを填入し上面より、同様に30秒間可視光線照射をした。接着試験体を37℃水中24時間静置した後圧縮剪断接着力を測定した。プライマーとしては4-アクリロキシエチルトリメリット酸7部及び*N,N*-ジ(2-ヒドロキシエチル)-*P*-ートルイジン0.6部に対し、水/2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2-HEMA)を表5の配合量にて調製した。各プライマー使用時の圧縮剪断接着力を表5に示す。

をそのまま用いて、酸処理無し象牙質に対する剪断接着力を実施例11~17の方法に準じて評価した。プライマーとしてはイオン交換水40重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート60重量部に対して表6に示す量で4-アクリロキシエチルトリメリット酸(4-AET)を配合した。これら3成分の総量に対しさらに*N,N*-ジ(2-ヒドロキシエチル)-*P*-ートルイジン0.6重量%を配合調製した。各プライマー使用時の圧縮剪断接着力を表6に示す。

(以下、余白)

表5

	水 (重量部)	2-HEMA (重量部)	剪断接着力 (kgf/cm <sup>2</sup> )
比較例10	100	0	29.4 #D
実施例11	80	20	79.6
実施例12	70	30	82.8
実施例13	60	40	132.9 *D
実施例14	50	50	216.3 *D
実施例15	40	60	247.0 *D
実施例16	30	70	98.7
実施例17	20	80	115.4 *D
比較例11	0	100	33.8 #D
比較例12	プライマー無し		0

(注) \*D: 象牙質凝集破壊

#D: 象牙質界面破壊

#### 実施例18~31

本発明の組成物をプライマーとして用い実施例11~17に使用した松風ライトフィループ[(株)松風製]および一液型光重合ボンディング組成物

表6

	4-AET(重量部)	剪断接着力(kgf/cm <sup>2</sup> )
比較例13	0	57.3 #D
実施例18	0.5	100.6
実施例19	1.0	104.3
実施例20	2.5	199.5 *D
実施例21	5.0	200.3 *D
実施例22	7.0	247.0 *D
実施例23	10.0	165.5 *D
実施例24	15.0	133.8 *D
実施例25	20.0	145.7 *D
実施例26	30.0	186.7 *D
実施例27	60.0	258.1 *D
実施例28	90.0	251.5 *D
実施例29	100.0	216.6 *D
実施例30	120.0	303.0 *D
実施例31	130.0	175.1 *D

(注) #D: 象牙質界面破壊

\*D: 象牙質凝集破壊

表6から明らかなように本発明プライマー成分中酸基を有するモノマー(4-AETの配合量により実施例18~31はこの成分を含まないプライマー(比較例13)に比べ約2~6倍の象牙質接着力を示した。特に実施例30では303 kgf/cm<sup>2</sup>を示し格段に高い接着力を示した。またこの場合、測定試料によっては最高値472.8 kgf/cm<sup>2</sup>(象牙質破壊)を示し、天然象牙質の引張強度[420 kgf/cm<sup>2</sup>: デンタルエンジニアリング第70巻第42頁(1984年)]を上回る驚異的な接着強度も実測された。

#### 実施例32~40

本発明の組成物をプライマーとして用い実施例11~17に使用した松風ライトフィル-P[(株)松風製]および一液型光重合ボンディング組成物をそのまま用いて、酸処理無し象牙質に対する剪断接着力を実施例11~17の方法に準じて評価した。プライマーとしてはイオン交換水40重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート60重量部、4-アクリロキシエチルトリメリット酸7

#### 実施例41

プライマーとして、イオン交換水40重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート60重量部、エチルアルコール10重量部、N-フェニルグリシン-グリシジルメタクリレート1.0重量部、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-P-トリイジン0.6重量部の配合により混合調製した。このプライマーを用い実施例11~17に使用した松風ライトフィル-P[(株)松風製]および一液型光重合ボンディング組成物をそのまま用いて、酸処理無し象牙質に対する剪断接着力を実施例11~17の方法に準じて評価した。その結果102 kgf/cm<sup>2</sup>を示した。

#### 実施例42~46

本発明の組成物をプライマーとして用い実施例11~17に使用した松風ライトフィル-P[(株)松風製]および一液型光重合ボンディング組成物をそのまま用いて、酸処理無し象牙質に対する剪断接着力を実施例11~17の方法に準じて評価した。プライマーとしてはイオン交換水40重量

重量部に対し、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-P-トリイジン(N,N-DEPT)を表6に示す量で配合調製した。各プライマー使用時の剪断接着力を表7に示す。

表7

	N,N-DEPT(重量部)	剪断接着力(kgf/cm <sup>2</sup> )
比較例14	0.0(0.00モル%)	75.2
実施例32	0.3(0.154モル%)	218.1 *D
実施例33	0.6(0.307モル%)	247.0 *D
実施例34	0.9(0.462モル%)	116.4 *D
実施例35	1.2(0.616モル%)	117.8 *D
実施例36	1.5(0.770モル%)	147.3 *D
実施例37	3.0(1.540モル%)	117.5 *D
実施例38	6.0(3.080モル%)	126.2 *D
実施例39	10.0(5.130モル%)	135.3 *D
実施例40	30.3(15.4モル%)	96.5

注: 表中( )内数字は水(40部)/4-AET(60部)に対するモル%を示す。

\*D印: 象牙質凝集破壊

部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート60重量部、4-アクリロキシエチルトリメリット酸7重量部に対し各種アミン類を表8に示す量にて配合調製した。各プライマー使用時の剪断接着力を表8に示す。但しアミン類は水(40部)/2-HEMA(60部)に対する0.307モル%で配合した。

表8

	アミン類	重量部 (モル%)	剪断接着力 (kgf/cm <sup>2</sup> )
実施例42	モノエタノールアミン	0.19(0.307)	133.9 *D
" 43	トリエタノールアミン	0.46(0.307)	199.3 *D
" 44	DMMA <sup>1</sup>	0.48(0.307)	141.1 *D
" 45	PABE <sup>2</sup>	0.51(0.307)	177.9 *D
" 46	HMPA <sup>3</sup>	1.02(0.307)	126.7 *D
" 47	APM <sup>4</sup>	0.67(0.307)	204.6 *D

- (注) 1. DMMA: N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート  
 2. PABE: P-アミノ安息香酸エチル  
 3. HMPA: P-(β-ヒドロキシ-γ-メタクリロキシプロポキシ)フェニルアミン  
 4. APM: P-アミノフェニルメタクリレート  
 5. \*D: 象牙質凝集破壊

## 実施例47および48

PMMAタイプ歯科修復レジン「アドファ」[(株)松風製]およびMMAタイプ接着材「アクリルボンド」[(株)松風製]を用いこれらの使用書に従って象牙質接着力を評価するにあたり、プライマーとして、蒸留水40重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート50重量部、1,2-ジヒドロキシプロピルメタクリレート10重量部、4-メタクリロキシエチルトリメリット酸5重量部、N,N-(2-ヒドロキシエチル)-バラートルイジン0.6重量部を混合調整し、実施例22の一液性光重合ボンディング組成物をそのまま用いて、実施例22の方法に準じて実施した。酸処理無し象牙質と「アドファ」の剪断接着力を表9に示す。

(以下、余白)

表9

	プライマー	接着剤	PMMA レジン	剪断接着力 (kgf/cm <sup>2</sup> )
実施例47	本発明プライマー	アクリルボンド	アドファ	124.2
実施例48	本発明プライマー	一液性ボンディング材	アドファ	123.4
比較例15	—	アクリルボンド	アドファ	23.6
比較例16	—	—	アドファ	9.6

## 発明の効果

本発明によるプライマー組成物は一般的に接着修復材等を接着する際の下塗りとして好適な組成物であり、例えば生体の硬組織、特に天然歯牙のエナメル質や象牙質またはグラスアイオノマーセメント等の基体にレジンセメント、ボンディング材、コンポジットレジンまたはPMMAレジン等の歯科接着修復材を接着する場合に両者間に強固な接着性とその耐久性を付与する。

本発明は主として歯科の分野を対象としてなされたものであるが、本発明によるプライマー組成

物は他の分野、例えば外科、整形外科、形成外科等の分野においても利用可能な汎用性の高いものである。

特許出願人 株式会社 松風

代理人 弁理士 青山 保 ほか1名